

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-289116

(43)Date of publication of application : 19. 12. 1991

(51)Int. Cl.

H01G 9/00

(21)Application number : 02-091629

(71)Applicant : TOKAI CARBON CO LTD

(22)Date of filing : 05. 04. 1990

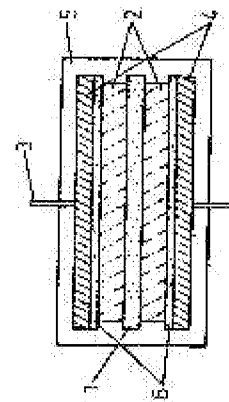
(72)Inventor : UEI TOSHIHARU

(54) ELECTRIC DOUBLE-LAYER CAPACITOR

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an electric double-layer capacitor, of which stabilizing properties are ensured over a long period of time without impairing its thinness and light weight, by intervening a very thin glassy carbon sheet manufactured from specific materials between a polarizing electrode and metal collector.

CONSTITUTION: An electric double layer capacitor having a structure, where carbonaceous polarizing electrodes 2 and metal current collectors 4 composed of stainless steel are adjacent to each other and laminated via a glassy carbon sheet 6 of 0.2mm and less thickness, is made on both surfaces of a porous separator 1 composed of polypropylene nonwoven fabric. For the purpose of manufacturing the glassy carbon sheet 6, aromatic polyimide film is held between graphite keeping plates and put in a furnace kept in a nitrogen atmosphere, as a pressure is applied thereto, and sintered and carbonized subsequently.



⑫ 公開特許公報(A) 平3-289116

⑤ Int. Cl.⁵

H 01 G 9/00

識別記号

3 0 1

庁内整理番号

7924-5E

④ 公開 平成3年(1991)12月19日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全4頁)

⑥ 発明の名称 電気二重層コンデンサ

⑦ 特 願 平2-91629

⑧ 出 願 平2(1990)4月5日

⑨ 発 明 者 上 井 敏 治 静岡県御殿場市川島田940-5

⑩ 出 願 人 東海カーボン株式会社 東京都港区北青山1丁目2番3号

⑪ 代 理 人 弁理士 高畑 正也

明 細 書

1. 発明の名称

電気二重層コンデンサ

2. 特許請求の範囲

1. 多孔性セパレーターの両面に、芳香族ポリイミド樹脂のフィルムを焼成炭化して得られる厚さ0.2mm以下のガラス状カーボンシートを介して分極性電極と金属製集電体が隣接する状態に積層一体化してなる構造の電気二重層コンデンサ。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、長期間に亘り安定した性能を発揮する電気二重層コンデンサに関する。

〔従来の技術〕

電気二重層コンデンサは、大きな静電容量を備えるため各種電子機器のバックアップ用電源として有用されている。

従来の電気二重層コンデンサは、第4図の断面図に示すように、多孔性セパレーター1の両面に電解液を含浸させた分極性電極2とリード線3を接続した集電体4を積層し、これら部材を絶縁容器5に収納した構成を基本構造としている。通常、電解液には硫酸水溶液またはアルキルアンモニウムの過塩素酸塩等の電解質を適宜な有機溶媒に溶解したものが使用され、分極性電極2には粉末活性炭、繊維状活性炭、カーボンブラック等が、また集電体4としてはアルミニウム、ステンレス、ニッケルなどの金属類が用いられている。そして、集電体3は溶射あるいは有機質バインダーによる接合等の手段によって分極性電極2に結合させている。

ところが、分極性電極が活性炭のようなカーボン質である場合には使用中に腐蝕酸化等による反応電流が流れる現象が起き、これが充電効率の低下、更にはカーボンの酸化によるガス発生を引き起こして信頼性の低下につながる問題点があることから、分極性電極を耐酸化性の高いグラッシー

カーボン材で構成する試みが提案されている(特開昭63-244609号公報)。

また、従来の金属製集電体ではコンデンサの耐電圧が低下すると共に腐食による表面変化で内部抵抗が徐々に増加する欠点があるため、集電体をガラス状炭素あるいは熱硬化性樹脂を含浸した不透過性炭素により構成する提案もなされている(特開昭64-7606号公報)。

(発明が解決しようとする課題)

しかしながら、グラッシーカーボンは実質的に無孔構造であるため、これを分極性電極に使用しようとする場合には電解液の保持能力が不足する問題が起る。また、集電体をガラス状炭素あるいは熱硬化性樹脂を含浸した不透過性炭素材で構成する構造では、金属製に比べて集電能力が劣るので積層タイプのコンデンサを作製しようとする場合には内部抵抗が増大する難点がある。

本発明の目的は、上記の先行技術とは異なり、従来構造の金属製集電体と分極性電極との間に極薄のガラス状カーボンシートを介在することによ

る状態に積層され、一体として絶縁容器5に収納されている。

通常、ガラス状カーボン材はフラン系樹脂またはフェノール系樹脂などの高い炭化残留率をもつ熱硬化性樹脂を原料とし、これを所望の形状に成形したのち非酸化性雰囲気下で焼成炭化する方法によって製造されているが、この種の樹脂原料を用いて0.5mmを下回る厚さのシート状ガラスカーボンに転化させることは至難である。本発明において分極性電極と集電体の間に介在させるガラス状カーボンシートには、芳香族ポリイミド樹脂のフィルムを焼成炭化して得られる厚さ0.2mm以下の平滑なシートが適用される。

芳香族ポリイミド樹脂を原料として厚さ0.2mm以下のガラス状カーボンシートを形成する手段としては、好ましくはガラス転移温度(T_g)が300℃以上の芳香族ポリイミド樹脂の薄膜フィルムを炭素質押え板で挟み付け、押え圧力を掛けた状態で非酸化性雰囲気中800～2100℃の温度範囲で焼成炭化する方法が採られる。この際、原料とする芳

香族ポリイミド樹脂のフィルム厚および焼成時の押え圧力を調整することにより0.02～0.2mm範囲の所望厚さを備える気体不透過性で表面平滑性に優れるガラス状カーボンシートの形成が可能となる。

(課題を解決するための手段)

上記の目的を達成するための本発明による電気二重層コンデンサは、多孔性セパレーターの両面に、芳香族ポリイミド樹脂のフィルムを焼成炭化して得られる厚さ0.2mm以下のガラス状カーボンシートを介して分極性電極と金属製集電体が隣接する状態に積層一体化してなる構造を構成上の特徴とする。

第1図は本発明による電気二重層コンデンサを示した断面図で、1は合成繊維の不織布のような薄い繊維物質で形成された多孔性セパレータ、2は活性炭、カーボンブラック等からなる分極性電極、4は例えばアルミニウム、ステンレス鋼のような金属により構成された集電体、そして6は前記分極性電極2と集電体4の間を分離するように介在させた厚さ0.2mm以下のガラス状カーボンシートである。このように分極性電極2と集電体4は極薄のガラス状カーボンシートを介して隣接す

る状態に積層され、一体として絶縁容器5に収納されている。

(作 用)

本発明による電気二重層コンデンサは、分極性電極と金属製集電体が芳香族ポリイミド樹脂フィルムを焼成炭化して得られる厚さ0.2mm以下のガラス状カーボンシートを介して隣接する状態に積層一体化されているから、極薄分離膜の介在作用により分極性電極内の電解液が金属製集電体に接触する現象は発生せず、集電体の腐食に伴う内部抵抗の変動など使用中のトラブルが有効に防止される。

したがって、コンデンサの厚さを増大させることなくしに長期間安定した性能を示す電気二重層コンデンサが提供される。

(実施例)

以下、本発明の実施例を比較例と対比して説明

する。

実施例 1

厚さ $100\mu\text{m}$ のポリプロピレン不織布からなる多孔性セパレーター 1 の両面に、厚さ 0.020mm のガラス状カーボンシート 6 を介してカーボン質の分極性電極 2 と厚さ $100\mu\text{m}$ のステンレス鋼(SUS 316L)からなる金属製集電体 4 を隣接積層化した第 1 図に示す構造の電気二重層コンデンサ(直径 20mm 、厚さ 5mm)を作製した。

分極性電極 2 は、導電性カーボンブラック(東海カーボン精製、“TB 5500”)50重量部、粉末活性炭($\text{N}_2\text{SA } 1500\text{m}^2/\text{g}$)40重量部およびポリテトラフルオロエチレン(PTFE)粉末10重量部を混合したのち、プレスして形成したものとした。電解液としては、硫酸水溶液(30wt%)を用いた。

ガラス状カーボンシート 6 は、厚さ $25\mu\text{m}$ の芳香族ポリイミドフィルム(東レ・デュポン精製、“カプトン100B”)を黒鉛押え板に挟み付け、 $50\text{gf}/\text{cm}^2$ の押え圧力を掛けた状態で窒素ガス雰囲気下保持された炉に入れて 1800°C で焼成炭化して製

このコンデンサの性能は、定格電圧 0.9V 、容量 0.8F 、内部抵抗 0.3Ω であった。また、充放電サイクル(電圧 $0\sim 0.9\text{V}$)における内部抵抗は第 2 図に併載するように 1500 回を過ぎると急激に増大する変化を示した。したがって、実施例 1 の構造に比べて内部抵抗の安定性に劣るものであった。

比較例 2

比較例 1 の電解液を、 1M LiClO_4 を含むプロピレンカーボネート溶液に代えて電気二重層コンデンサを作製した。

この場合の特性は、定格電圧 3.6V 、容量 0.4F 、内部抵抗 1.2Ω であった。また、充放電サイクル(電圧 $0\sim 2\text{V}$)における内部抵抗の状況は、第 3 図に併せ示したように 1700 回付近から上昇する変化挙動を示し、同一電解液を用いた実施例 2 に比べて安定性に欠けるものであった。

(発明の効果)

以上のとおり、本発明によれば、分極性電極と金属製集電体との間に特定原料から製造した極薄のガラス状カーボンシートを介在させることによ

造した。

上記構成を有する電気二重層コンデンサの特性は、定格電圧 1.0V 、容量 0.8F 、内部抵抗 0.2Ω で高性能のものであった。また、電圧 $0\sim 0.9\text{V}$ の充放電サイクルにおける内部抵抗変化を測定し、結果を第 2 図に示した。内部抵抗の変化は認められず、安定性能であることが判る。

実施例 2

実施例 1 の電解液を、 1M LiClO_4 を含むプロピレンカーボネート溶液に代えて電気二重層コンデンサを作製した。

この場合の特性は、定格電圧 3.5V 、容量 0.4F 、内部抵抗 1.0Ω であった。また、電圧 $0\sim 2\text{V}$ の充放電サイクルにおける内部抵抗の変化を測定し、結果を第 3 図に示した。

比較例 1

分極性電極と金属製集電体との間にガラス状カーボンシートを介入させない場合は実施例 1 と同一の構成により、第 5 図に対応する電気二重層コンデンサを作製した。

り、薄型、軽量化を損ねることなしに長期間に亘り安定性能が保証される電気二重層コンデンサを供給することが可能となる。

4. 図面の簡単な説明

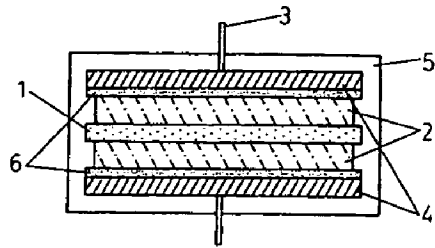
第 1 図は本発明の電気二重層コンデンサを示した断面図、第 2 図および第 3 図は実施例、比較例における充放電サイクル数と内部抵抗との関係を示したグラフ、第 4 図は従来構造の電気二重層コンデンサを示した断面図である。

- 1…多孔性セパレーター 2…分極性電極
- 3…リード線 4…集電体
- 5…絶縁容器 6…ガラス状カーボンシート

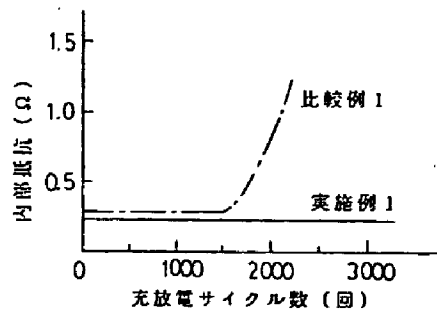
出願人 東海カーボン株式会社

代理人 弁理士 高 畑 正 也

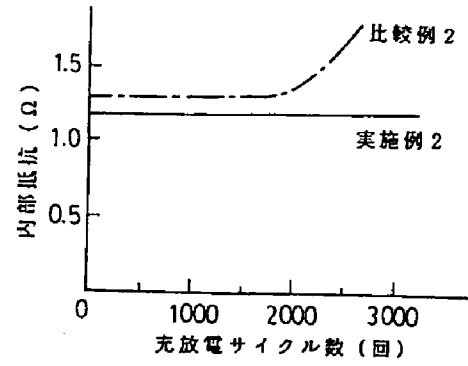
第1図



第2図



第3図



第4図

